

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-284473
(P2000-284473A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
7/028		7/028	
7/038	6 0 1	7/038	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-93434	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成11年 3 月31日 (1999. 3. 31)	(72) 発明者	中村 剛希 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	森田 健介 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸発生組成物

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、媒体の影響を受けることなく少量の刺激 (情報) から多量の酸を発生させる。

【解決手段】 少なくとも 1 種の求核性基を有する重合性モノマーと少なくとも 1 種の酸発生性重合性モノマーを含む酸発生組成物を用いる。

【特許請求の範囲】

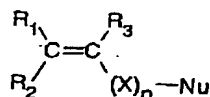
【請求項1】 少なくとも1種の求核性基を有する重合性モノマーと少なくとも1種の酸発生性重合性モノマーを含むことを特徴とする酸発生組成物。

【請求項2】 更に光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の酸発生組成物。

【請求項3】 求核性基を有する重合性モノマーが下記一般式(1)で表されることを特徴とする請求項1記載の酸発生組成物。

【化1】

一般式(1)

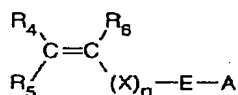


式(1)中、Xは2価の連結基を表し、Nuは求核性部位を有する基を表す。nは0または1を表す。R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子または置換基を表し、R₁とR₂、R₁とR₃、R₂とー(X)_nーNuおよびR₃とー(X)_nーNuは互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項4】 酸発生性重合性モノマーが下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1記載の酸発生組成物。

【化2】

一般式(2)



式(2)中、Xは2価の基の連結基を表し、Eは被求核性(親電子性)部位を有する基を表す。Aは求核性基を有する重合性モノマーと一般式(2)で表される酸発生性重合性モノマーが共重合し、求核性基を有する重合性モノマーに由来する求核性基が一般式(2)のEと反応した結果として酸を発生する基を表す。nは0または1を表す。R₄、R₅、R₆はそれぞれ水素原子または置換基を表し、R₄とR₅、R₄とR₆、R₅とー(X)_nーEーAおよびR₆とー(X)_nーEーAは互いに結合して環を形成してもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は増幅的な酸発生技術に関し、さらに詳しくは、少量のラジカルを多量の酸へと増幅可能な酸発生組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 酸を触媒とする化学反応は数多く知られており、産業的にも重要である。特にフォトレジスト分野

においては、光により酸を発生させ、発生した酸を触媒として精密なパターンニングを行う例が知られている。これらは化学増幅型レジストと呼ばれ、「フォトポリマー技術の新展開」(東レリサーチセンター刊、1993年)などに述べられている。この方法は、光により酸を発生する感光剤を用い、露光により酸を発生させ、続いてこの酸を熱的に拡散させてポリマーを架橋またはポリマー側鎖を分解反応させ、現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成させるものである。ここで用いられる酸発生法は1光子あたり最大1個の酸しか発生できないため、さらなる高感度化には限界がある。

【0003】 また、US5,441,850に記載されている酸による発色を利用したカラー画像形成法も知られている。この方法においては超強酸オニウム塩と酸を触媒として加熱により酸を発生する酸前駆体を用いる。像露光により超強酸オニウム塩を光分解し、発生した超強酸を触媒として加熱により酸前駆体から多量の酸を発生させ、最終段階として酸発色性の色素前駆体を発色させて色像を得るものである。

【0004】 しかし、この方法においては露光により生成した少量の超強酸を作用させるためには酸受容性の小さい媒体を用いる必要があり、このように設計された感光材料はノイズとして発生する超強酸が増幅されやすく、最終的に得られる画像のS/N比を損ねることになる。この問題を解決するために、少量のノイズは増幅しないように設計すると感度が低下する問題が新たに発生する。

【0005】 少量の酸から多量の酸へと増幅する別の方法も知られている。ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー、120巻、37頁(1998年)に記されているように微量の酸により分解し、酸を発生する化合物が知られている。この化合物においては新たに発生した酸が自己触媒的に酸を発生するため、大きな増幅率が期待できるとされているが、実用的な観点からは前述の感光材料と同様の問題があった。この酸増幅系は実際に使用する際には何らかの媒体(バインダーや発色剤など)と併用してその機能を発現するものであるが、増幅されるべき少量の酸は媒体に中和され、十分な増幅が困難である。

【0006】 また、カチオン重合と酸増殖剤を組み合わせた増幅法も提案されている。特開平9-34106号には、カチオン付加重合可能な化合物、化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるブレンステッド酸もしくはルイス酸を発生させるカチオン重合光開始剤、および酸により新たに酸を発生する物質(酸増殖剤)の組み合わせが記載されている。しかし、この方法においても露光により発生した少量の酸でカチオン重合させる方法も前述の方法と同様、バインダーなどの媒体や大気中の水分の影響を受けやすく、安定した感度を得ることは困難であった。さらに、上で述べた酸発生法は可視光を

用いた露光による酸発生については十分な方法が確立されていないという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保存安定性に優れ、媒体の影響を受けることなく少量の刺激（情報）から多量の酸を発生可能な技術を提供することである。また、可視光により増幅的に酸が発生できることは、技術の汎用性を高める上でなお望ましいことである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の手段によって達成された。

1) 少なくとも1種の求核性基を有する重合性モノマーと少なくとも1種の酸発生性重合性モノマーを含むことを特徴とする酸発生組成物。

2) 少なくとも1種の求核性基を有する重合性モノマーと少なくとも1種の酸発生性重合性モノマー、更には光重合開始剤を含むことを特徴とする、光によって酸を発生する酸発生組成物。

【0009】本発明は求核性基を有するモノマーと酸発生性のモノマーを共重合させ、求核性基を有するモノマー由来の求核性基が酸発生性モノマー由来の親電子センターと反応することにより酸を発生する。すなわち、分子間では実質的に反応しない2種のモノマーが共重合により分子内反応となることにより速やかに反応し、酸を発生する。この方法は、2種のモノマーの重合度により酸の発生量が決定され、媒体の影響が著しく小さい。これによって酸触媒による酸発生方式の欠点、すなわち媒体の影響により十分な酸の発生速度が得られない欠点を克服することができた。

【0010】ラジカル重合は一般に大気中の酸素により重合が阻害され、感度が低下することが知られている。先に引用した特開平9-34106号には本質的な限界があると記載されているが、本発明により媒体の影響が著しく小さくなることにより、バインダー等で酸素透過性の調節が可能になり、このような問題も解決可能となった。

【0011】さらに、本発明の酸発生系はラジカル共重合反応に基づいているため、公知のカチオン性色素とボレートによる光ラジカル重合開始系が利用でき、これまで不満足であった可視光による高濃度の酸発生が極めて容易に達成できるようになった。

【0012】

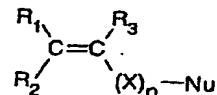
【発明の実施の形態】本発明の組成物は少なくとも2つのモノマー、即ち、求核性基を有するモノマーと酸発生性のモノマーからなり、これらの共重合に伴い、重合度に応じて酸を発生させるものである。以下にこれらの2つのモノマーについて詳細を述べる。

【0013】求核性基を有するモノマーは好ましくは下記一般式(1)で表される。

【0014】

【化3】

一般式(1)



10 【0015】式(1)中、Xは2価の連結基を表し、Nuは求核性部位を有する基（求核性基）を表す。nは0または1を表す。R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子または置換基を表し、R₁とR₂、R₁とR₃、R₂と(X)_n-NuおよびR₃と(X)_n-Nuは互いに結合して環を形成してもよい。

20 【0016】一般式(1)について以下に詳しく説明する。Xは2価の連結基を表し、重合性不飽和基とNuを連結する。Xの具体例として、好ましくは、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、-O-、-S-、-COO-、-CON(R)-、-SO₂-、-SO-、-SO₂N(R)-、-OCON(R)-、-N(R)-、-N(R)CON(R')-、-CO-およびこれらの組み合わせたものが挙げられ、より好ましくは、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、-O-、-S-、-COO-、-CON(R)-、-CO-およびこれらの組み合わせたものが挙げられ、最も好ましくは置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、-COO-、-CON(R)-、-CO-およびこれらの組み合わせたものが挙げられる。ここでR、R'は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基または単なる結合を表す。

40 【0017】Nuは求核性部位を有する基を表す。求核性部位はヘテロ原子の非共有電子対を少なくとも1つ有しており、また、この非共有電子対は発生した酸を中和しない要請から、共役酸のpK_aが7以下である。好ましくは-CR(R')-OH、-COOH、-CONHR、-SH、-SOH、-SO₂H、-CON(R)OH、-N(OH)COR、-SO₂NHR、-N(OH)SO₂Rであり、より好ましくは-CR(R')-OH、-COOH、-CONHR、-CON(R)OH、-N(OH)CORであり、最も好ましくは-CR(R')-OH、-CON(R)OH、-N(OH)CORであり、Nuはこれらの求核性部位を2個以上10個以下有していてもよく、2個以上有する場合にはそれぞれ同じでも異なってもよい。ここでR、R'は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基または単なる結合を表す。

50 【0018】R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素原子または置換基を表すが、R₁、R₂はそれぞれ好ましくは水素原

子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONRR}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NRR}'$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SOR}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NRR}'$ または $-(\text{X})_n-\text{Nu}$ を表し、より好ましくは水素原子、置換または無置換のアルキル基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONRR}'$ または $-(\text{X})_n-\text{Nu}$ を表し、最も好ましくは水素原子または置換または無置換のアルキル基を表す。ここで R 、 R' は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基または単なる結合を表す。

【0019】 R_3 は好ましくは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONRR}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NRR}'$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SOR}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NRR}'$ または $-(\text{X})_n-\text{Nu}$ を表し、より好ましくは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONRR}'$ を表し、最も好ましくは水素原子、置換または無置換のアルキル基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONRR}'$ を表す。ここで R 、 R' は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基または単なる結合を表す。

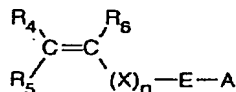
【0020】また、 R_1 と R_2 、 R_1 と R_3 、 R_2 と $-(\text{X})_n-\text{Nu}$ および R_3 と $-(\text{X})_n-\text{Nu}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0021】一方、酸発生性のモノマーは求核性を有するモノマーと共重合した後に、求核性を有するモノマー由来の求核性基と反応することにより酸を発生するモノマーであり、好ましくは下記一般式 (2) で表される。

【0022】

【化4】

一般式 (2)



【0023】式 (2) 中、 X は 2 価の基の連結基を表し、 E は被求核性 (親電子性) 部位を有する基を表す。 A は求核性を有する重合性モノマーと一般式 (2) で表される酸発生性重合性モノマーが共重合し、求核性を有する重合性モノマーに由来する求核性基が一般式 (2) の E と反応した結果として酸を発生する基を表す。 n は 0 または 1 を表す。 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ水素原子または置換基を表し、 R_4 と R_5 、 R_4 と R_6 、 R_5 と $-(\text{X})_n-\text{E}-\text{A}$ および R_6 と $-(\text{X})_n-\text{E}-\text{A}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】 X については一般式 (1) で述べたものと同義である。 E は被求核性 (親電子性) 部位を有する基を表し、好ましくは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}'')$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 SO_2- 、 $-\text{SO}_3-$ を

表し、最も好ましくは $-\text{COO}-$ または $-\text{CON}(\text{R}'')$ である。

【0025】 A は求核性を有する重合性モノマーと酸発生性重合性モノマーが共重合し、求核性を有する重合性モノマーに由来する求核性基が一般式 (2) の E と反応した結果として酸を発生する基を表すが、発生する酸として好ましいのは $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{R}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{Ar}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OR}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OAr}$ 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 $\text{HO}-\text{COR}$ 、 $\text{HO}-\text{COAr}$ 、 HSO_2-R 、 HSO_2-Ar であり、より好ましくは $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{R}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{Ar}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OR}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OAr}$ 、 $\text{HO}-\text{COR}$ 、 $\text{HO}-\text{COAr}$ であり、最も好ましくは $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{R}$ 、 $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{Ar}$ である。ここで、 R 、 R'' はそれぞれ前記の R 、 R' と同義であり、 Ar はアリール基を表す。

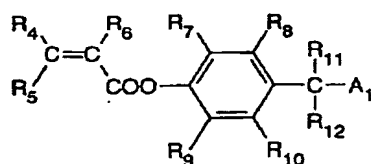
【0026】また発生する酸とは、 pK_a が 10 以下、 -10 以上のものを指し、 pK_a が 5 以下、 -10 以上であることが好ましく、より好ましくは pK_a が 4 以下、 -8 以上であり、最も好ましくは pK_a が 3 以下、 -5 以上である。

【0027】一般式 (1) と (2) のモノマーが共重合した後に、 Nu と E が反応し、 A から酸が発生する機構として用いることができる例としては、例えば米国特許第 4, 146, 396 号、同 4, 652, 516 号または同 4, 698, 297 号に記載のあるヘミアセタールの開裂反応を利用する基、米国特許第 4, 248, 962 号、同 4, 847, 185 号、同 4, 912, 028 号または同 4, 857, 440 号に記載のある分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基、米国特許第 4, 409, 323 号、同 5, 034, 311 号、同 5, 055, 385 号もしくは同 4, 421, 845 号に記載のある電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基、米国特許第 4, 546, 073 号に記載のあるイミノケタールの加水分解を利用して開裂反応を起こさせる基、または英国公開特許第 1, 531, 927 号に記載のあるエステルの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基が挙げられるが、一般式 (2) で表される酸発生性モノマーの中でも、本発明において最も有効に使用できる酸発生性モノマーは一般式 (3)、一般式 (4) または一般式 (5) で表される。

【0028】

【化5】

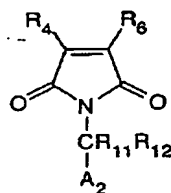
一般式 (3)



【0029】

【化6】

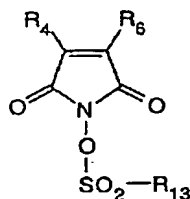
一般式 (4)



【0030】

【化7】

一般式 (5)



【0031】一般式 (3)、(4) および (5) において、R4、R5、R6は一般式 (2) で述べたものと同義である。R7、R8、R9、R10、R11およびR12は水素原子または置換基を表す。

【0032】R7、R8、R9、R10、R11およびR12は好ましくは、炭素数1～50の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、炭素数2～50の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルケニル基、総炭素数2～50のアルキニル基、炭素数6～50のアリール基、炭素数1～50のアシルオキシ基、炭素数1～50のカルバモイルオキ

(5)

特開2000-284473

8

シ基、炭素数1～50のカルボンアミド基、炭素数1～50のスルホンアミド基、炭素数1～50のカルバモイル基、炭素数0～50のスルファモイル基、炭素数1～50のアルコキシ基、炭素数6～50のアリールオキシ基、炭素数7～50のアリールオキシカルボニル基、炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、炭素数1～50のN-アシルスルファモイル基、炭素数1～50のアルキルスルホニル基、炭素数6～50のアリールスルホニル基、炭素数2～50のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7～50のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数0～50のアミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、炭素数1～50のアルキルスルフィニル基、炭素数6～50のアリールスルフィニル基、炭素数1～50のアルキルチオ基、炭素数6～50のアリールチオ基、炭素数1～50のウレイド基、炭素数2～50のヘテロ環基（ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素またはイオウ等を少なくとも1個以上含み、3ないし12員環の単環、縮合環）、炭素数1～50のアシル基、炭素数0～50のスルファモイルアミノ基、炭素数3～50のシリル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）が挙げられる。上記の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置換基が挙げられる。R7、R8、R9、R10、R11およびR12は可能であればそれぞれ結合して環を形成してもよい。

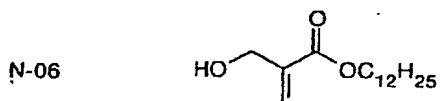
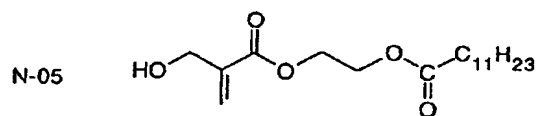
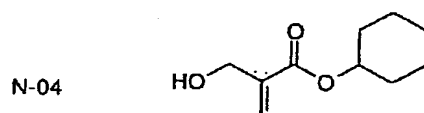
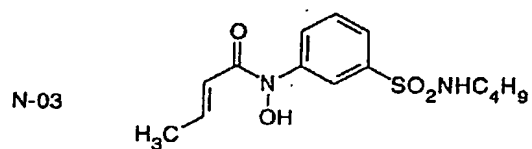
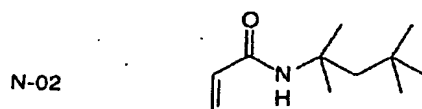
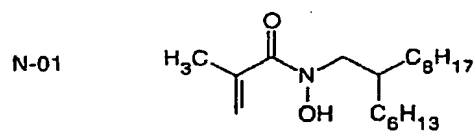
【0033】A1およびA2は放出された後に、Aより発生する酸として例を示したものの酸残基が挙げられる。R13としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基がより好ましく、アルキル基、アリール基が最も好ましい。

【0034】次に本発明で用いられる求核性基を有する重合性モノマーと酸発生性重合性モノマーの具体的な例を示すが、本発明の範囲はこれら具体例に限定されるものではない。

【0035】

【化8】

(求核性基を有する重合性モノマーの具体例)



【0036】

【化9】

(7)

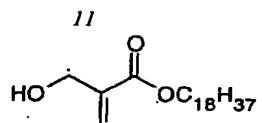
特開 2000-284473

12

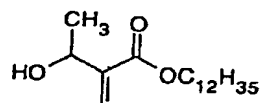
【0037】

【化10】

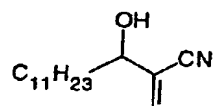
N-07



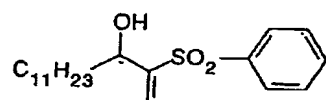
N-08



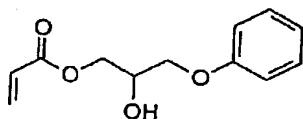
N-09



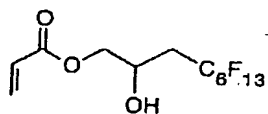
N-10



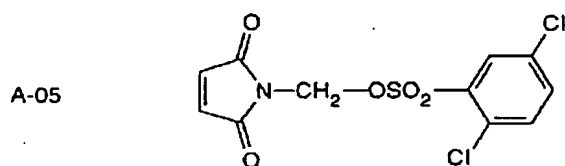
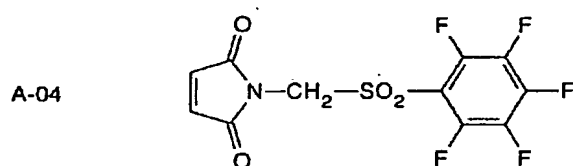
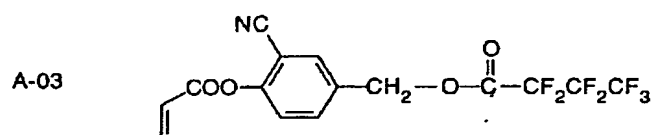
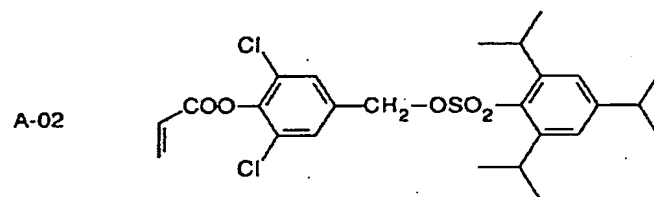
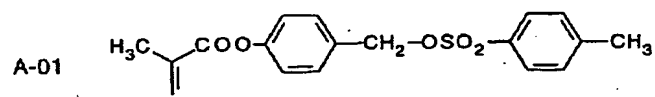
N-11



N-12



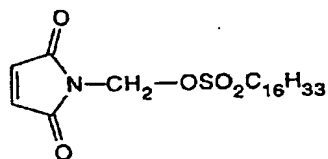
(酸発生性重合性モノマーの具体例)



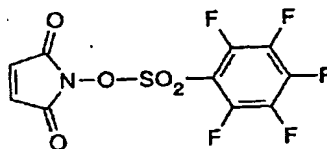
【0038】

【化11】

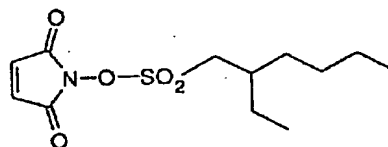
A-06



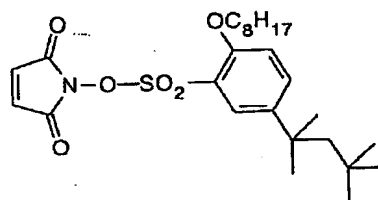
A-07



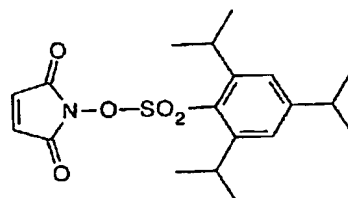
A-08



A-09



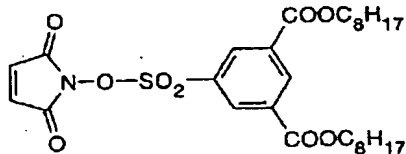
A-10



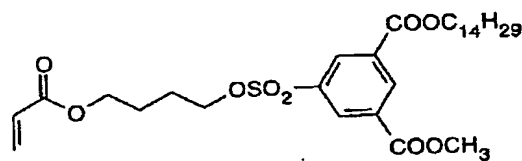
【0039】

【化12】

A-11



A-12



【0040】求核性基を有する重合性モノマーと酸発生性重合性モノマーの合成法について述べる。

【0041】求核性基を有するモノマーは一般的には次の2つの代表的な合成法で合成することができる。1つ

は求核性基を有するアミン類またはアルコール類と重合性基を有するカルボン酸の酸ハライドを反応させることによって得る方法、もう1つはベイリスーヒルマン反応 (Baylis-Hillman 反応) として知られる

アクリル酸エステル類またはアクリル酸アミド類とアルデヒド類を1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン（以下DABCOと省略）の存在下に反応させる方法が挙げられる。ベイリヌーヒルマン反応についてはテトラヘドロン（Tetrahedron）、第52巻、24号、8001頁～8062頁に詳しく述べられている。

【0042】以下、この2つの合成法に関して具体例を述べる。

合成例1. 化合物例N-01の合成

(1-1) 2-ヘキシルデシルヒドロキシルアミンの合成

ヒドロキシルアミン塩酸塩69g、2-ヘキシルデシルブロミド30.5g、EDTA0.5g、メタノール500mlを混合し、炭酸水素ナトリウム84gを加えて、3時間、加熱還流した。反応混合物を濃縮し、酢酸エチルと水を加えて分液抽出し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機相を濃縮しシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用い、副生するビス（2-ヘキシルデシル）ヒドロキシルアミンを除き生成を行った。生成物は無色液体であった。収量10.5g、収率40.9%

【0043】(1-2) N-ヘキシルデシル-N-ヒドロキシメタクリルアミド（N-01）の合成

水50ml、酢酸エチル100ml、2-ヘキシルデシルヒドロキシルアミン10.3gの混合液に炭酸水素ナトリウム20gを加え、氷50gを加えて攪拌、冷却した。この混合物にメタクリル酸クロリド5gを2分間かけて滴下し、滴下終了後、1時間そのまま攪拌した。分液後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥後の有機相に少量のp-メトキシフェノールを重合禁止剤として添加し、減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて生成を行った。目的物は無色の液体であった。収量6.8g、収率52.1%

【0044】合成例2. 化合物例N-06の合成

120gのドデシルアクリレート、50gのホルマリン、200mlのTHFの混合液に氷冷下、DABCO20gを加えた。30分後、加熱し、反応温度を40℃とした。7日間反応を行い、水500ml、酢酸エチル800mlを加えて分液抽出を行った。有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成を行った。目的物は無色液体であった。収量82.0g、収率60.8%

【0045】酸発生性重合性モノマーの合成法に関しては合成例3～5により具体的に説明する。

【0046】合成例3. 化合物例A-01の合成

(3-1) 4-ホルミルフェニルメタクリレートの合成
61gの4-ヒドロキシベンツアルデヒドに400mlのアセトニトリル、84mlのトリエチルアミンを加え溶解した。氷-メタノールで0℃に冷却し、メタクリル

酸クロリド48.4mlをゆっくり滴下した。2時間後、水、酢酸エチルで分液抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成した。得られた目的物はすぐに次の反応に使用した。

【0047】(3-2) 4-ヒドロキシメチルフェニルメタクリレートの合成

(3-1)で得た化合物全量にTHF300ml、水100mlを加えて攪拌した。氷冷下、この溶液に水素化ホウ素ナトリウムを少量ずつ添加した。添加ごとにTLCで原料の消失を確認した。原料の消失後、水と酢酸エチルを添加し、分液抽出を行った。有機相は硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮しシリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成を行った。目的物はやや褐色の油状物として得られた。収量40.1g、収率41.7%（4-ヒドロキシベンツアルデヒドから2工程）

【0048】(3-3) 4-(p-トルエンスルホンオキシメチル)フェニルメタクリレート（A-01）の合成

4-ヒドロキシメチルフェニルメタクリレート37gをTHF250mlに溶解し、トリエチルアミン32.4mlを添加後、5℃に冷却し、攪拌した。この溶液にパラトルエンスルホン酸無水物64gを10分割して添加した。添加終了後、1時間5℃以下で反応させ、徐々に室温とした。1晩放置後、水、酢酸エチルを加えて分液抽出を行った。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーで生成を行った。目的物はやや黄色がかった油状物として得られた。収量17.7g、収率26.6%

【0049】合成例4. 化合物例A-05の合成

N-ヒドロキシメチルマレイミド12.7g、2, 5-ジクロロベンゼンスルホンクロリド27.1gにアセトニトリル150mlを加えて攪拌した。ついで、この反応混合物にピリジン15ml、4-ジメチルアミノピリジン1gを添加した。1晩放置後、水、酢酸エチルを加えて抽出し、短いシリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成したのち、酢酸エチルを加えて結晶化させた。目的物は無色固体であった。収量6g、収率17.8%

【0050】合成例5. 化合物例A-10の合成

(5-1) エキソ-N-ヒドロキシ-7-オキサビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミドの合成

ヒドロキシルアミン塩酸塩139gを650mlのメタノールに溶解し、氷冷下、112gの水酸化カリウムを280mlのメタノールに溶解した溶液をこれに滴下した。析出した無機塩をセライトを用いた吸引濾過によって除いた。得られたヒドロキシルアミンのメタノール溶液にエキソ-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物332gを添加した。発熱した後に結晶が析出した。2時間攪拌後、析出した結晶を濾取した。メタノールで3回洗浄後、乾燥した。収量30

2 g、83.3%

【0051】(5-2) エキソ-N-(2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

エキソ-N-ヒドロキシ-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド100gとアセトニトリル500mlを混合し、170.5gの2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリドを添加し、攪拌した。この反応混合物にピリジン60mlを滴下し、60℃に加温し、2時間反応した。冷却後、得られた結晶を濾取し、メタノールより再結晶した。収量191.7g、収率77.6%

【0052】(5-3) N-(2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルオキシ)マレイミド(化合物例A-10)の合成

エキソ-N-(2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド30gを200mlのキシレンに分散し、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加熱した。反応を注意深くTLCで追跡し、原料の消失を確認した。反応時間約3時間後、冷却すると無色結晶が析出した。この結晶を濾取し、乾燥した。収量15.2g、収率59.7%

【0053】本発明の求核性基を有する重合性モノマーと酸発生性重合性モノマーは必要に応じて任意のモノマーを選択することができる。これらの2種のモノマーの混合比率は目的に応じて任意に選択することができるが、通常、モル比で1:1000~1000:1が好ましく、より好ましくは1:100~100:1であり、最も好ましくは1:10~10:1である。

【0054】本発明では上記2つのモノマーは単に高温に加熱することによって重合させることができるが、熱重合開始剤と組み合わせることもできる。ビニル系単量体の(熱)重合開始剤として用いられるものは、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開始剤等が用いられる。アゾ系の開始剤においては、熱以外に放射線、電子線などの開始系も利用することもできる。開始剤の添加量は特に制限が無いが、それぞれの重合法に適した範囲の添加量があり、その中で当業者が適宜選択できる。また開始剤の添加方法についても制限が無く、一括添加や分割添加など適宜選択できる。重合温度は使用する開始剤とモノマーの種類により適当な温度を選択採用する事ができる。

【0055】本発明では熱重合開始剤、求核性基を有す

る重合性モノマー、酸発生性の重合性モノマー、および酸との組み合わせで発色する物質を組み合わせ、感光材料を作成することができる。

【0056】本発明において、上記のように感光材料を作成し、画像を記録する場合、記録温度は80℃~350℃が好ましいが、より好ましくは100℃~300℃であり、最も好ましいのは150℃~250℃であり、加熱時間は熱源や用途によって異なるが、0.1μ秒~60秒が好ましく、1μ秒~10秒がより好ましく、通常の記録材料として使用する場合には1μ秒~100m秒が最も好ましい。

【0057】さらに本発明では光重合開始剤を組み合わせることができる。光重合開始剤としては公知の多くの化合物が使用できる。例えば、ベンゾインアルキルエーテルのようなカルボニル基とそれに隣接する炭素原子間の結合が解裂するNorrisch I型反応によりラジカルを発生する化合物、オキシムエステル類、過酸化化合物、有機イオウ化合物、ハロゲン化合物、ホスフィンオキシド化合物のような直接光分解する化合物、ベンゾフェノン等の水素引き抜き反応によるケチルラジカルを生成する芳香族ケトン類、ケトンとアミンのようにドナーとアクセプターがエキサイプレックスを形成し、電子移動とプロトン移動が生じてラジカルが生成する組み合わせ、色素と弱い還元剤の複合系でラジカルが発生する光レドックス系等がある。その他、Monroe他著「Chemical Review」第93巻(1993年)435~446頁記載の化合物も使用できる。

【0058】上記の光重合開始剤の中には、可視部に感度を有するものがあり、それらは可視レーザー、LED、白色蛍光灯など多様な可視光源を用いることができる点で優れている。特許公報第2726258号には、そのような可視部に感度を有するものとして、カチオン性色素/アニオン性ホウ素化合物錯体よりなる光重合開始剤が述べられており、本発明には特に好適に用いることができる。本発明では、さらに、酸との反応で発色する物質を用いることができる。その例としては、感圧紙や感光紙に使用されているラクトン、ラクタム、スピロピラン等の部分構造を有するロイコ色素がある。

【0059】本発明では、以上の素材、すなわち光重合開始剤、求核性基を有する重合性モノマー、酸発生性の重合性モノマー、および酸との組み合わせで発色する物質を組み合わせ、感光材料を作成することができる。これらの組み合わせ方は任意である。

【0060】本発明において、感光材料を作成し、露光後に加熱を行うことにより酸の発生速度及び色素形成速度を促進することができる。加熱温度は40℃~200℃が好ましいが、より好ましくは70℃~180℃であり、最も好ましいのは80℃~160℃である。この際の加熱方法は熱板、ヒートローラー、赤外線照射、熱ドラムなどによる加熱方法を使用することができる。加熱

時間は0.1~100秒が好ましく、さらに好ましくは0.5~30秒が好ましく、1秒~20秒が最も好ましい。

【0061】本発明においては、本発明の組成物を安定化する目的、あるいは酸発生量を調節する目的で重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としてはフェノール類、ニトロ化合物、キノン類など公知の重合禁止剤を適宜選択して用いることができる。

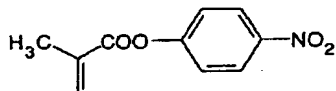
【0062】本発明によって感光材料や感熱材料を作成する場合には、すべての素材を一緒に支持体上に塗布してもよい。また、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレートなどの油性バインダーを用いても良い。また、これらの素材を親水性バインダー中に点在する油滴にして用いてもよい。この場合の親水性バインダーの例としては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアクリルアミド等が挙げられる。必要素材をマイクロカプセルに収容して使用してもよい。

【0063】

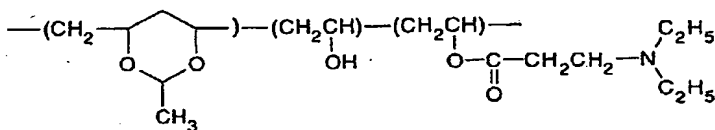
【実施例】以下に、実施例を使って本発明を具体的に説明するが、もちろん本発明はこれに限定されるものではない。

【0064】実施例1

本発明の原理的な確認を行うため、以下の実験を行った。0.15gの化合物(A)、0.17gの化合物N-02、0.03gのイルガキュア651(チバガイギー製の光重合開始剤)をシクロヘキサノン0.5gに溶解し、オイル相とした。一方、PVA205(クラレ製)の16%水溶液1gとドデシルベンゼンスルホン酸*30



化合物(A)



AEA

【0069】実施例2

化合物N-06を0.15g、化合物A-09を0.137g、カチオン色素として化合物(B)を0.005g、ボレート化合物として化合物(C)を0.01g、内部標準として化合物(D)を0.01g、および酢酸エチル0.3gを混合溶解し、オイル相とした。一方PVA205の16%水溶液0.86g、ドデシルベンゼ

*ナトリウムの5%水溶液0.1gを混合し、水相とした。この水相を上記オイル相に添加した後、ミクロナイザーで乳化分散した。この乳化液をゼラチンを下塗りしたポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布量17.5cc/m²で塗布、乾燥し、感光シートとした。

【0065】一方、AEA2.5g、メチルエチルケトン7.5gを混合し、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布量21cc/m²で塗布、乾燥し、受像シートとした。

【0066】上記の感光シートを受像シートとお互いの塗布面が接するように重ね合わせ、感光シートの裏側から水銀灯で像様に露光した後、150℃で20秒間加熱したところ、受像シートに黄色い着色像が得られた。この着色物を塩化メチレンで抽出し、分析を行ったところp-ニトロフェノールであった。

【0067】この結果は本発明の原理と考えている反応が起こっていることを示すものと考えられる。すなわち、未露光の重合が起こらない部分においては黄色の像が観察されず、露光部でのみ黄色の像(p-ニトロフェノールの像)が得られたことから、重合した結果、求核性モノマー由来の求核性基と酸発生性モノマー(化合物8A)由来の親電子センターが反応し、酸のモニターとして使用したp-ニトロフェノールが生成したと考えられる。さらに、露光加熱後の感光シートを赤外吸収スペクトルで観察したところ、1740~1750cm⁻¹付近に新たな吸収が生じていること(ラク톤の生成)も、上記推測を支持している。

【0068】

【化13】

ンスルホン酸ナトリウムの5%水溶液0.08g、および水0.72gを混合し、水相とした。上記のオイル相に水相を添加した後、ミクロナイザーで乳化分散した。この乳化液に等量の水を加え、ゼラチンを下塗りしたポリエチレンテレフタレート上に塗布量35cc/m²で塗布、乾燥し、分析用のサンプルを得た。

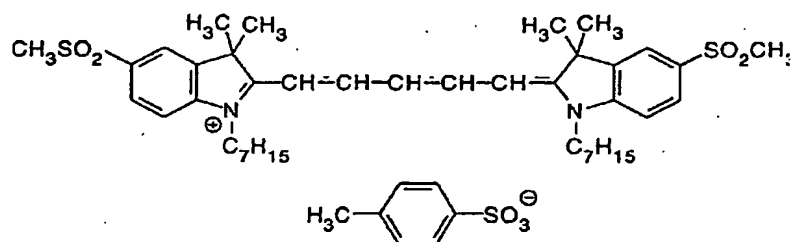
【0070】このサンプルを、ハロゲンランプを用い、

10万ルクスで10秒間露光した後、塗布面をポリエチレンテレフタレートフィルムで覆った状態で裏面から110℃10秒～150℃10秒間加熱した。また、未露光で同様に加熱したサンプルも作成した。これを高速液体クロマトグラフィーを用いて分析したところ、表1に示す結果が得られた。尚、本実施例で酸と呼ぶのはA-*

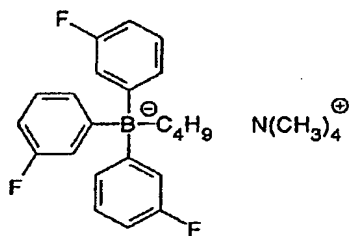
*09より発生する2-オクチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)ベンゼンスルホン酸である。

【0071】

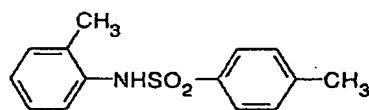
【化14】



化合物 (B)



化合物 (C)



化合物 (D)

【0072】

【表1】

表1. 求核性モノマー、酸発生性モノマーの各残存量および酸発生量の定量結果

サンプル	N-06の残存量 (%)	A-09の残存量 (%)	酸の発生量 (%)
未処理	98	102	0.5
露光10秒 加熱なし	25	71	7
露光40秒 加熱なし	28	70	8
露光10秒 130℃20秒	25	55	30
露光10秒 150℃20秒	18	50	39
未露光 150℃20秒	89	95	3

【0073】表1より、酸発生性モノマーは露光により約40%重合し、重合した酸発生性モノマーからは加熱により定量的に酸が発生していることが読みとれる。また、未露光のものは加熱しても重合していない状態では酸を発生しないことがわかり、この結果は本発明のねらいどおり、重合によって酸が発生していることを示すものである。

【0074】実施例3

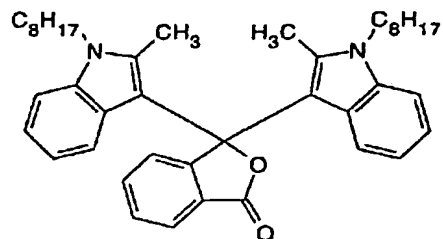
ロイコ色素(E)を0.013g、化合物N-06を0.05g、化合物A-11を0.1g、化合物(B)を0.0033g、化合物(F)を0.0067g、ポリスチレンの10%メチルエチルケトン溶液1.73g、およびメチルエチルケトン0.1gを混合溶解し

た。これをポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布量35cc/m²で塗布、乾燥した。その上にPVA205の16%水溶液10gと界面活性剤として化合物(G)の5%水溶液1gを混合したものを塗布量21cc/m²で塗布、乾燥した。このサンプルをハロゲンランプを用い、10万ルクスで10秒間像様に露光した後、裏面から120℃10秒間加熱したところ、マゼンタのネガ型発色像が得られた。これは重合により、酸が発生し、それによって発色像が得られることを示すものである。

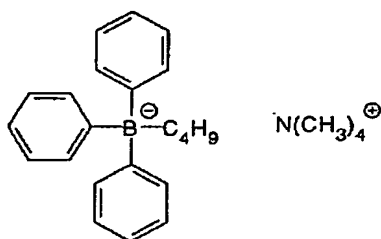
【0075】

【化15】

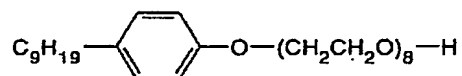
27



ロイコ色素 (E)



化合物 (F)



化合物 (G)

【0076】

【発明の効果】本発明の酸発生組成物を用いることによ
って、光または熱を当てることによって効果的に酸を多

量に発生させることができ、酸との組み合わせで発色す
る物質と併用することで、画質の良好なカラー画像が効
果的に得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 石川 俊一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AB20 AC01 AD01
BC12 BC14 BC31 BC34 BC83
BE00 CA00